

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-220859

(43)Date of publication of application : 31.08.1993

(51)Int.Cl.

B29C 69/00
// C08F 2/00
C08F299/02
B29K105:24

(21)Application number : 03-048674

(71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD
NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 22.02.1991

(72)Inventor : KAWAGUCHI TETSUTO
WATABE KAZUHIRO
TERAMOTO TAKEO**(54) THERMOPLASTIC RESIN MOLDED ARTICLE HAVING HARDENED SURFACE AND PRODUCTION THEREOF****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a thermoplastic resin molded product enhanced in surface scratch resistance, surface hardness and surface weatherability and having a non-planar surface excellent in the adhesion of a surface protective film and a base material.

CONSTITUTION: In a thermoplastic resin molded article having a non-planar hardened surface, a surface hardening chemical agent is applied to a plate-shaped thermoplastic resin molded article and the coated molded article is pre-hardened up to a state having no tackiness but not reaching perfect hardening and molded into a thermoplastic resin molded article having a non-planar surface before subjected to post-hardening. By this constitution, molding becomes extremely easy and the surface of the molded product is extremely excellent in strength and scratch resistance and also excellent in weatherability and the adhesion of a thermoplastic resin layer being a matrix with the surface and transparency are extremely excellent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermoplastics moldings which there is [moldings] no adhesiveness after applying the drugs which make a tabular thermoplastics moldings harden a front face in the thermoplastics moldings which has non-plane [which stiffened the front face], and it fabricated [moldings] to the thermoplastics moldings which has non-plane after carrying out presclerosis to the condition of not resulting in full hardening, and stiffened the front face characterized by carrying out postcure after an appropriate time.

[Claim 2] The thermoplastics moldings which stiffened the front face given in the 1st term of a claim where the drugs which stiffen a front face contain an epoxy acrylate resin monomer.

[Claim 3] The drugs which stiffen a front face consist of a monofunctional monomer and a solvent according to the polyfunctional (meta) acrylate of an epoxy acrylate resin monomer and others, and the need, Thermoplastics moldings which stiffened the front face given in the 1st term of a claim whose rate of the epoxy acrylate resin monomer in the reactant whole monomer is 10 - 60 % of the weight.

[Claim 4] The thermoplastics moldings which stiffened the front face given in the 1st term of a claim whose thermoplastics is a polycarbonate and polymethylmethacrylate.

[Claim 5] Up to the condition there are no process and adhesiveness which apply the drugs which make a tabular thermoplastics moldings harden a front face in the manufacture approach of a thermoplastics moldings of having non-plane [which stiffened a front face], and do not result in full hardening, The manufacturing method of the thermoplastics moldings which has non-plane [which stiffened the front face characterized by to perform the process which carries out postcure after the process which carries out presclerosis, the process which fabricate succeedingly to the thermoplastics moldings which has non-plane, and the this process fabricate one by one].

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Field of the Invention] This invention relates to the thermoplastics moldings which has non-plane [which stiffened the front face], and its manufacturing method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the molded laminate for improving shock resistance in rigidity, surface hardness, thermal resistance, and a list etc. is known with thermoplastics of a different kind in the surface and the inner layer. for example, a JP,1-22151,B official report -- like Generally the sheet of poly methyl methacrylic-TO and a polycarbonate is used [polycarbonate] with the really pasted-up molded laminate as current, for example, car grading material made of synthetic resin, in poly methyl methacrylic-TO which carried out biaxial orientation of the surface, and a inner layer. However, poly methyl methacrylic-TO is excellent in rigidity, surface hardness, and weatherability, or shock resistance and its thermal resistance are low. Although the polycarbonate is excellent in shock resistance and thermal resistance, rigidity and surface hardness are low. It is just going to be known by making it poly methyl methacrylic-TO which carried out biaxial orientation of the surface taking advantage of these both property also from the above-mentioned official report to take out rigidity, surface hardness, and weatherability and to take out shock resistance and thermal resistance by making a inner layer into a polycarbonate. However, when actually manufacturing this product, the actual condition manufactures the surface and the inner layer with extrusion molding or rolling shaping. Therefore, although a firm molded laminate is formed, it is plane area layer mold goods, and the non-plane layered product used for processing components etc. has surface exfoliation thru/or the problem which a crack generates, when processing processes it strongly difficult.

[0003] Moreover, on the other hand, in order to improve the surface characteristic of polycarbonate mold goods, the attempt which applies a coating on the surface of mold goods is also variously proposed from the former. For example, there is the approach of applying thermosetting melamine resin coating and forming a protective film according to heat curing etc. However, although it fabricated by the approach of forming a protective coat by such heat hardening in the fixed configuration beforehand when the mold goods which have a certain fixed configuration were manufactured, it cannot but limit to the manufacture approach which applies to a front face and heat-hardens. Moreover, when post heating shaping to which the hardening protective film was made to form in plane thermoplastics was performed, it was not the object with which the problem of a crack arising in a hardening protective film, or producing exfoliation produces, and practical use can be presented.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is what is going to offer the mold goods which simplify all processes sharply and are obtained by applying continuously except the complicatedness of actuation by the purpose of this invention carrying out spreading postcure of the drugs which make non-plane mold goods harden a front face, and its manufacturing method. Other one purpose is what is going to offer the thermoplastics mold goods which have non-plane while it has the same handling nature as the usual sheet-like object by the ability fabricating in the condition of semi-hardening, and its manufacturing method. Other one purpose solves the

fault of the above-mentioned and the conventional technique. A certain processing product The abrasion-proof nature of the front face which made manufacture possible by continuation ***** of a spreading process, a presclerosis process, a processing forming cycle, and a postcure process, a degree of hardness, and weatherability tend to be raised, and it is going to offer thermoplastics mold goods with non-plane [which was further excellent in the adhesion of a surface protective coat and a base material], and its manufacturing method.

[0005]

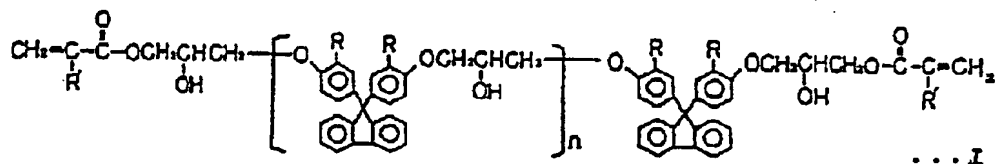
[Means for Solving the Problem] The configuration of this invention for solving the trouble mentioned above and attaining the purpose is as follows.

- (1) The thermoplastics moldings which there is [moldings] no adhesiveness after applying the drugs which make a tabular thermoplastics moldings harden a front face in the thermoplastics moldings which has non-plane [which stiffened the front face], and it fabricated [moldings] to the thermoplastics moldings which has non-plane after carrying out presclerosis to the condition of not resulting in full hardening, and stiffened the front face characterized by carrying out postcure after an appropriate time.
- (2) The thermoplastics moldings which stiffened the front face given in the 1st term of a claim where the drugs which stiffen a front face contain an epoxy acrylate resin monomer.
- (3) The thermoplastics moldings which stiffened the front face given in the 1st term of a claim whose rate of the epoxy acrylate resin monomer in the reactant whole monomer is 10 - 60 % of the weight by the drugs which stiffen a front face consisting of a monofunctional monomer and a solvent according to the polyfunctional (meta) acrylate of an epoxy acrylate resin monomer and others, and the need.
- (4) The thermoplastics moldings which stiffened the front face given in the 1st term of a claim whose thermoplastics is a polycarbonate and polymethylmethacrylate.
- (5) To the condition of there being no process and adhesiveness which apply the drugs which make a tabular thermoplastics moldings hardening a front face in the manufacture approach of a thermoplastics moldings of having non-plane [which stiffened the front face], and not resulting in full hardening It is in the manufacturing method of the thermoplastics moldings which has non-plane [which stiffened the front face characterized by performing the process which carries out postcure after the process which carries out presclerosis, the process succeedingly fabricated to the thermoplastics moldings which has non-plane, and the this process to fabricate one by one].

[0006] This invention is explained to a detail below. As thermoplastics in this invention, polystyrene, the alloy which begins ABS, AS, and MS and contains many the addition polymers, polycarbonates (PC), and PCs of a vinyl compound 50% or more, and poly methyl meta-chestnut-TO (PMMA) are desirable.

[0007] Next, as drugs which it applies [drugs] to tabular plasticity resin and stiffen a front face, it consists of a monofunctional monomer and a solvent according to the polyfunctional (meta) acrylate of an epoxy acrylate resin monomer and others, and the need, and it is desirable for the rate of the epoxy acrylate resin monomer in the reactant whole monomer to be 10 - 60 % of the weight. In this case, the thing which has the structure of the following type iota with the epoxy acrylate resin monomer said to this invention (however, R shows H or a low-grade alkyl group, and R' shows H or CH.) It is the integer of n=0-20.

[Formula 1]



*****. In addition, as for the molecular weight of an epoxy acrylate resin monomer, n= 15 or less are [n= 20 or less] good, since the viscosity of a solution will become extremely high, the workability of spreading will worsen and it will be hard to obtain the smooth film, if the reason

which limited n in the above-mentioned formula $iota$ has too large n preferably. Moreover, similarly, if the epoxy acrylate resin monomer of the [1] type exceeds 60 % of the weight in the reactant whole monomer, viscosity will become extremely high, and the workability of spreading is bad and it is hard coming to obtain the smooth film at less than 10 % of the weight. the epoxy acrylate resin monomer of this to [1] type -- the inside of the reactant whole monomer -- 15 - 50 % of the weight is preferably good ten to 60% of the weight.

[0008] moreover As other polyfunctional (meta) acrylate, Pori (meta) acrylate, novolak epoxy acrylate, etc. of aliphatic series polyhydric alcohol more than trivalent [, such as trimethylol propane TORI (meta) acrylate, trimethylolethane tri(metha)acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, and pentaerythritol hexa acrylate,] can be hung up. Furthermore, as the aforementioned monofunctional monomer, acrylic acids (meta), such as a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, a methacrylic acid, an acrylic acid, and a methyl acrylate, the ester of those, etc. are raised. Next, as for the rate of the reactant whole monomer in the drugs which it applies [drugs] and stiffen a front face, it is desirable that it is in 10 - 97% of the weight of the range. When it exceeds 97%, it is inferior to thermoplastics, for example, adhesion with a polycarbonate, and uniform coating becomes it difficult that it is less than 10%. Moreover, when hardening may be made small by the application, and adjusting spreading viscosity, an effective approach also uses a monofunctional nature monomer.

[0009] Moreover, as a solvent used by this invention, thermoplastics, for example, the methyl ethyl ketone which is ***** of a polycarbonate, ethyl acetate, ethylcellosolve acetate, etc. are suitable, and these are the things except the above-mentioned solid content, and are good to consider as 3 - 90% of the weight of the range. Therefore, the concentration of a solution should just be suitably selected from said range in order to make the film form.

[0010] Next, a manufacturing method is explained according to a drawing. Drawing 1 (a) and (b) show the production process Fig. of the thermoplastics constituent concerning this invention. Drawing 1 (a) shows the condition of having applied drugs to the front face of a tabular thermoplastics moldings, and 1 is tabular thermoplastics and it applies drugs to the front face of this tabular thermoplasticity layer. As the drugs, the above-mentioned epoxy acrylate resin monomer is applied on a tabular thermoplastics layer using the mixed constituent used as the principal component, for example. 2 says this spreading layer. Moreover, in this case, spreading of mixture is the approach which was called a spray, immersion, roll coating, etc. and which was learned well, and may be applied on a tabular thermoplastics layer using one of these. Usually, this mixed constituent is applied in amount sufficient as desiccation thickness to obtain about 10-100-micrometer desiccation protective coating. In this case, the optimal solvent system may change according to the selected applying method. For example, in the case of roll coating, a solvent system with higher viscosity is used at a spray coating cloth or dip coating using the solvent system of hypoviscosity. Thus, after adjusting and applying thickness, it dries if needed and photo-curing of the front face of a curing agent is carried out using UV mercury-vapor lamp. Extent [extent acting as a failure], i.e., when carrying out fabrication, in carrying out fabrication of the hardening condition at this time, if adhesive, it will adhere to the metal mold of a making machine, and a shaping sheet is damaged, or it gets damaged on a front face, and the target mold goods are not obtained. Therefore, the condition that there is no adhesiveness is required. Moreover, in carrying out fabrication, if full hardening is carried out, firm laminate molding is formed, but it becomes difficult to process processing components. Therefore, it is necessary to carry out presclerosis processing in the condition of not resulting in full hardening. Fabrication of the tabular thermoplastics layer of such a condition is carried out like drawing 1 (b). Although a vacuum forming, press forming, plug ring shaping, pressure forming, etc. occur as the fabrication approach, and not limited to especially the fabricating method, especially press forming is desirable. And after forming the fabricated non-plane thermoplastics layer 3, succeedingly, by UV hardening, postcure is carried out and a thermoplastics moldings is manufactured.

[0011]

[Example]

As drugs applied to a front face, it sets at a ceremony ($iota$) and is the compound of $n=1$ and $R=H$. 60 weight sections dipentaerythritol hexaacrylate 40 weight sections solvent (methyl ethyl

ketone) 100 weight sections sensitizer (1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone) Five weight sections were prepared, and it applied so that it might become the desiccation thickness of 20 micrometers to the polycarbonate resin plate of 2mm thickness using a coating machine. After desiccation, the 400 w-UV mercury-vapor lamp was irradiated for 3 seconds, and carried out presclerosis. Press forming was carried out to the shape of a bowl after heating this sheet at 170 degrees C. Again, with the mercury-vapor lamp of the same kind, it irradiated for 10 seconds and postcure was carried out. Consequently, the polycarbonate resin Plastic solid of the shape of an acquired bowl was transparent, the adhesion of polycarbonate resin and a hard facing object was 100/100 in a squares test and JISK-5400, and even if it ground abrasion nature against steel wool, a crack was not attached at all. On the other hand, as for the object which carried out press forming of the polycarbonate resin plate which the drugs applied to a front face were irradiated [plate] for 12 seconds, and stiffened them with the mercury-vapor lamp of the same kind after spreading desiccation similarly, the crack occurred in the hardening paint film.

[0012]

[Effect of the Invention] As stated above, while shaping becomes very easy, therefore enabling shaping of various configurations, and the front face of the thermoplastics mold goods moreover fabricated being extremely excellent in high intensity at abrasion-proof nature and excelling in weatherability by hardening by two-step UV irradiation, the adhesion of the thermoplastics layer and front face which are used as a base material is also extremely excellent. Therefore, since the mold goods which are in the condition holding properties which plastics original has, such as a light weight and transparence, and were excellent in the surface characteristic in addition can be manufactured cheaply, it is practically very advantageous to the components for automobiles etc.

[0013]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] (a) shows the production process sectional view of the thermoplastics constituent concerning this invention. (b) is drawing showing the non-plane thermoplastics layer after fabrication.

[Description of Notations]

- 1 Tabular Thermoplastics
- 2 Spreading Layer
- 3 A non-plane thermoplastics layer.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-220859

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 69/00		8115-4F		
// C 0 8 F 2/00	M C T	7442-4 J		
299/02	M R V	7442-4 J		
B 2 9 K 105:24				

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-48674

(22)出願日 平成3年(1991)2月22日

(71)出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区銀座5丁目13番16号

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 河口 哲人

東京都大田区南久が原1-24-16

(72)発明者 渡部 和弘

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社第1技術研究所内

(74)代理人 弁理士 椎名 彊 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面を硬化させた熱可塑性樹脂成形物及びその製造法

(57)【要約】

【目的】表面の耐擦傷性、硬度、耐候性を向上させ、更に表面保護膜と基材との密着性に優れた非平面を持つ熱可塑性樹脂成形品及びその製造法にある。

【構成】表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物において、板状熱可塑性樹脂成形物に、表面を硬化させる薬剤を塗布した後、粘着性がなく、完全硬化に至らない状態まで、前硬化させた後、非平面を有する熱可塑性樹脂成形物に成形し、しかる後、後硬化させること。

【効果】成形が極めて容易となり、しかも、表面は高強度で耐擦傷性に極めて優れ、かつ耐候性に優れると共に、母材とする熱可塑性樹脂層と表面との密着性及び透明性に極めて優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物において、板状熱可塑性樹脂成形物に、表面を硬化させる薬剤を塗布した後、粘着性がなく、完全硬化に至らない状態まで、前硬化させた後、非平面を有する熱可塑性樹脂成形物に成形し、しかる後、後硬化させることを特徴とする表面を硬化させた熱可塑性樹脂成形物。

【請求項2】 表面を硬化させる薬剤が、エポキシアクリレート樹脂モノマーを含有する請求項第1項記載の表面を硬化させた熱可塑性樹脂成形物。

【請求項3】 表面を硬化させる薬剤が、エポキシアクリレート樹脂モノマーとその他の多官能（メタ）アクリレート、必要により単官能モノマー、溶剤からなり、反応性モノマー全体中のエポキシアクリレート樹脂モノマーの割合が10～60重量%である請求項第1項記載の表面を硬化させた熱可塑性樹脂成形物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂がポリカーボネート及びポリメチルメタクリレートである請求項第1項記載の表面を硬化させた熱可塑性樹脂成形物。

【請求項5】 表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物の製造方法において、板状熱可塑性樹脂成形物に、表面を硬化させる薬剤を塗布する工程、粘着性がなく、完全硬化に至らない状態まで、前硬化させる工程、引き続き、非平面を有する熱可塑性樹脂成形物に成形する工程、該成形する工程後に、後硬化させる工程を順次行うことを特徴とする表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】【産業上の利用分野】本発明は、表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、表層と内層とを異種の熱可塑性樹脂により、剛性、表面硬さ、耐熱性、並びに、耐衝撃性を改善するための積層成形品などが知られている。例えば、特公平1-22151公報の如き、表層を2軸配向したポリメチルメタクリレート、内層をポリカーボネートとを一体接着した積層成形品で、現在、例えば、合成樹脂製の車両グレーシング材として、ポリメチルメタクリレート及びポリカーボネートのシートが一般に使用されている。しかし、ポリメチルメタクリレートは剛性、表面硬さ、耐候性に優れているが、耐衝撃性と耐熱性が低い。ポリカーボネートは耐衝撃性と耐熱性に優れているが、剛性、表面硬さが低い。これら両者の特性を生かして、表層を2軸配向したポリメチルメタクリレートにすることにより、剛性、表面硬さ、耐候性を出し、内層をポリカーボネートにすることにより耐衝撃性と耐熱性を出していることは前述公報からも知られているところである。しかしながら、この製品を実際に製造する

場合は、表層と内層を押出成形ないしは、圧延成形によって製造されているのが実状である。従って、強固な積層成形品は形成されるが、平面積層成形品であって、加工部品などに使用される非平面状の積層体は加工が困難であり、又、強く加工することによって、表面剥離ないし、割れの発生する問題がある。

【0003】また、一方、ポリカーボネート成形品の表面特性を改善するために、成形品の表面に塗料を塗布する、試みも従来から種々提案されている。例えば、熱硬化性のメラミン樹脂塗料を塗布して熱硬化によって保護皮膜を形成する方法等がある。しかしながら、これらの加熱硬化によって保護膜を形成する方法では、ある一定の形状を有する成形品を製造する場合には、あらかじめ一定の形状に成形したものの表面に塗布して熱硬化する製造方法に限定せざるを得ない。また硬化保護皮膜を平面状の熱可塑性樹脂に形成させた後熱成形を行うと、硬化保護皮膜に割れが生じたり剥離を生じたりするなどの問題が生じ実用に供し得る物ではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は非平面成形品に表面を硬化させる薬剤を塗布後硬化させることによる操作の煩雑さをのぞき塗布を連続的に行うことにより全工程を大幅に単純化して得られる成形品及びその製造法を提供しようとするものであり、他の一つの目的は半硬化の状態で成形出来ることにより通常のシート状物と同様の取扱い性を有しながら非平面をもつ熱可塑性樹脂成形品及びその製造法を提供しようとするものであり、他の一つの目的は前述、従来技術の欠点を解決し、ある加工製品を、塗布工程、前硬化工程、加工成形工程、後硬化工程の連続適工程によって製造を可能にした表面の耐擦傷性、硬度、耐候性を向上させ、更に表面保護膜と基材との密着性に優れた非平面を持つ熱可塑性樹脂成形品及びその製造法を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上述した問題点を解決し、その目的を達成するための本発明の構成は次の通りである。

(1) 表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物において、板状熱可塑性樹脂成形物に、表面を硬化させる薬剤を塗布した後、粘着性がなく、完全硬化に至らない状態まで、前硬化させた後、非平面を有する熱可塑性樹脂成形物に成形し、しかる後、後硬化させることを特徴とする表面を硬化させた熱可塑性樹脂成形物。

(2) 表面を硬化させる薬剤が、エポキシアクリレート樹脂モノマーを含有する請求項第1項記載の表面を硬化させた熱可塑性樹脂成形物。

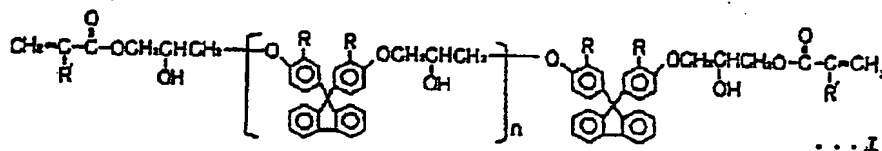
(3) 表面を硬化させる薬剤が、エポキシアクリレート樹脂モノマーとその他の多官能（メタ）アクリレート、必要により単官能モノマー、溶剤からなり、反応性モノ

マー全体中のエポキシアクリレート樹脂モノマーの割合が10～60重量%である請求項第1項記載の表面を硬化させた熱可塑性樹脂成形物。

(4) 熱可塑性樹脂がポリカーボネート及びポリメチルメタアクリレートである請求項第1項記載の表面を硬化させた熱可塑性樹脂成形物。

(5) 表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物の製造方法において、板状熱可塑性樹脂成形物に、表面を硬化させる薬剤を塗布する工程、粘着性がなく、完全硬化に至らない状態まで、前硬化させる工程、引き続き、非平面を有する熱可塑性樹脂成形物に成形する工程、該成形する工程後に、後硬化させる工程を順次行うことを特徴とする表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物の製造法にある。

【0006】以下本発明について詳細に説明する。本発明における熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、AB*



を言う。なお、上記式I中のnを限定した理由は、nが大きすぎると溶液の粘度が極端に高くなり、塗布の作業性が悪くなり、平滑な膜が得がたいことから、エポキシアクリレート樹脂モノマーの分子量は、n=20以下、好ましくは、n=15以下が良い。又同様に、【1】式のエポキシアクリレート樹脂モノマーが反応性モノマー全体中の60重量%を超えると粘度が極端に高くなり、塗布の作業性が悪く、10重量%未満では平滑な膜が得がなくなる。このことから、【1】式のエポキシアクリレート樹脂モノマーは反応性モノマー全体中の10～60重量%、好ましくは15～50重量%が良い。

【0008】また、その他の多官能(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の3価以上の脂肪族多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、またノボラックエポキシアクリレートなどを掲げることができる。さらに、前記の単官能モノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸、アクリル酸、アクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸およびそのエステル等があげられる。次に、塗布して表面を硬化させる薬剤中の反応性モノマー全体の割合は、10～97重量%の範囲にあることが望ましい。97%を超えると熱可塑性樹脂、例えば、ポリカーボネートとの密着性に劣り、10%未満であると、均一なコーティングが困難になる。また、用途により硬化を小さくしてもよい場合

* S、AS、MSをはじめ多くのビニル化合物の付加重合体、ポリカーボネート(PC)及びPCを50%以上含むアロイ、ポリメチルメタクリート(PMMA)が望ましい。

【0007】次に板状可塑性樹脂に塗布して表面を硬化させる薬剤としては、エポキシアクリレート樹脂モノマーとその他の多官能(メタ)アクリレート、必要により単官能モノマー、溶剤からなり、反応性モノマー全体中のエポキシアクリレート樹脂モノマーの割合が10～60重量%であることが望ましい。この場合、本発明にいうエポキシアクリレート樹脂モノマーとは、下記式Iの構造を有するもの(ただし、RはH又は低級アルキル基を示し、R'はH又はCHを示す。n=0～20の整数である。)

【化1】

は、塗布粘度を調整する場合に単官能性モノマーを用いるのも有効な方法である。

【0009】また、本発明で使用する溶剤としては、熱可塑性樹脂、例えば、ポリカーボネートの良溶媒であるメチルエチルケトン、酢酸エチル、エチルセロソルブアセテート等が適当で、これらは前述の固形分を除いたもので3～90重量%の範囲とすることがよい。従って、膜を形成させるべく溶液の濃度は、前記範囲から適宜選定されれば良い。

【0010】次に製造法について、図面に従って説明する。図1(a)(b)は本発明に係る熱可塑性樹脂組成物の製造工程図を示す。図1(a)は板状熱可塑性樹脂成形物の表面に薬剤を塗布した状態を示すもので、1は板状熱可塑性樹脂で、該板状熱可塑性層の表面に薬剤を塗布するものである。その薬剤としては、例えば、前述エポキシアクリレート樹脂モノマーを主成分とした混合組成物を用いて、板状熱可塑性樹脂層上に塗布する。2はこの塗布層をいう。また、この場合、混合物の塗布はスプレー、浸漬、ロールコーティング等と言ったような、良く知られた方法で、これらいずれかを用いて板状熱可塑性樹脂層上に塗布しても良い。通常この混合組成物は、乾燥膜厚として、約10～100μmの乾燥保護コーティングを得るのに十分な量で塗布する。この場合、最適の溶媒系は選択した塗布法に応じて変わり得る。例えば、スプレー塗布や浸漬法には低粘度の溶媒系を用い、ロールコーティングの場合には粘度が高めの溶媒系を用いる。このように膜厚を調整して塗布した後、必要に応じて乾燥し、硬化剤の表面をUV水銀灯を用いて

光硬化させる。このときの硬化状態は成形加工するに当って障害とならない程度、すなわち、成形加工する際、粘着性があると成形機の金型に付着し、成形シートが破損したり、表面に傷付き、目的とする成形品が得られない。従って粘着性がない状態が必要である。また完全硬化させると成形加工するに当たっては、強固な積層成形が形成されるが、加工部品を加工することが困難となる。従って、完全硬化に至らない状態の前硬化処理をする必要がある。そのような状態の板状熱可塑性樹脂層*

表面に塗布する薬剤として、

式(1)において $n=1$ 、 $R=H$ の化合物	60重量部
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	40重量部
溶媒(メチルエチルケトン)	100重量部
増感剤(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)	5重量部

を調合し、コーターを用いて2mm厚さのポリカーボネート樹脂板に乾燥厚み20 μ mになるように塗布した。乾燥後、400w-UV水銀灯を3秒間照射し前硬化させた。本シートを170℃に加熱後、お椀状にプレス成形した。再度、同種の水銀灯にて10秒間照射し、後硬化させた。この結果、得られたお椀状のポリカーボネート樹脂成形体は透明でポリカーボネート樹脂と表面硬化物との密着性は、碁盤目テスト・JISK-5400にて100/100であり、かつ擦傷性はスチールウールで擦っても全く疵が付かなかった。これに対して、同様にして、表面に塗布する薬剤を塗布乾燥後同種の水銀灯にて12秒間照射して硬化させたポリカーボネート樹脂板をプレス成形した物は硬化塗膜にひび割れが発生した。

【0012】

【発明の効果】以上述べたように、二段UV照射による硬化によって、成形が極めて容易となり、従って各種形※

※を図1(b)の如く、成形加工する。成形加工方法としては真空成形、プレス成形、ブラグリング成形、圧空成形等があるが、成形法には、特に、限定されるものではないが、特にプレス成形が望ましい。そして成形した非平面状の熱可塑性樹脂層3を形成した後、引き続き、UV硬化によって、後硬化させ熱可塑性樹脂成形物を製造する。

【0011】

【実施例】

※状の成形を可能とし、しかも成形された熱可塑性樹脂成形品の表面は高強度で耐擦傷性に極めて優れ、かつ耐候性に優れると共に、母材とする熱可塑性樹脂層と表面との密着性も極めて優れている。従ってプラスチック本来のもつ軽量、透明等の性質を保持した状態で、なお表面特性に優れた成形品を安価に製造出来るので、自動車用部品等に、実用上極めて有利なものである。

【0013】

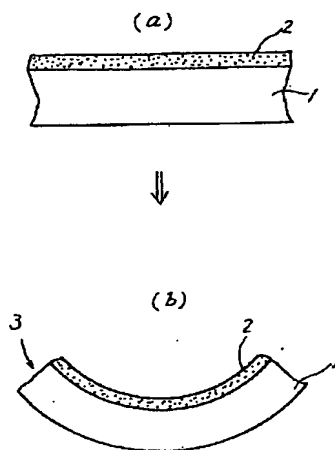
【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は本発明に係る熱可塑性樹脂組成物の製造工程断面図を示す。(b)は成形加工後の非平面状の熱可塑性樹脂層を示す図である。

【符号の説明】

- 1 板状熱可塑性樹脂
- 2 塗布層
- 3 非平面状の熱可塑性樹脂層。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成5年1月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物の製造方法において、板状熱可塑性樹脂成形物に、表面を硬化させる薬剤を塗布する工程、粘着性がなく、完全硬化に至らない状態まで、前硬化させる工程、引き続き、非平面を有する熱可塑性樹脂成形物に成形する工程、該成形する工程後に、後硬化させる工程を、順次行うことを特徴とする表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物の製造法。

【手続補正2】

*

*【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面を硬化させた非平面を有する熱可塑性樹脂成形物及びその製造法に関するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 寺本 武郎

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社第1技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.